

Best Available Copy

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 252 840

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 39242

(54) Composition de conditionnement de la chevelure.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/06; C 08 G 73/00.

(22) Date de dépôt 29 novembre 1974, à 15 h 44 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 30 novembre 1973, n. 68.901 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 26 du 27-6-1975.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag, Jean-François Grollier et Alexandre Zysman.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à une composition cosmétique qui permet d'améliorer l'état des cheveux ainsi que l'aspect de la chevelure.

On sait en effet que les cheveux de nombreuses personnes, par suite de l'état général ou des dégradations consécutives à l'action d'agents atmosphériques ou à l'action de traitements tels que décolorations, permanentes ou teintures, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer surtout en ce qui concerne les chevelures abondantes. Ils sont généralement, et à des degrés divers, secs, ternes et râches ou manquent de "vigueur" et de "nervosité".

On a essayé de limiter ou de corriger ces défauts en appliquant sur 10 les cheveux une composition de "conditionnement du cheveu" destinée à améliorer l'état du cheveu humide et du cheveu sec ainsi que les opérations de peignage et de mise en forme.

On entend par "conditionnement du cheveu" l'opération qui, tout en facilitant le démêlage et le peignage des cheveux humides, communique aux 15 cheveux secs du "gonflant" et de l'élasticité, ce qui assure un bon maintien de la coiffure. Les agents assurant le "conditionnement du cheveu" sont appelés "conditionneurs".

On a déjà utilisé pour le conditionnement des cheveux des polymères synthétiques tels que les polyéthylène imines, les polyvinylpyridines, le 20 polychlorure de p-vinyl-benzyl triméthylammonium, le polychlorure de diallyl-diméthylammonium. Ces polymères présentent l'inconvénient de ne pas être compatibles avec les shampoings anioniques.

On a également utilisé déjà dans des compositions pour cheveux des polymères polyamino-amides (obtenus par la polycondensation d'un acide dicarboxylique et d'une polyalcoylène polyamine), des polymères polyaminouréthane et des polymères alkylène polyamines modifiés, en particulier par l'épichlorhydrine en des quantités proches des proportions stoechiométriques par rapport aux groupements amine du polyamino-amide. L'addition de ces quantités importantes d'épichlorhydrine a pour conséquence la présence dans les 30 molécules du polymère réticulé de groupements réactifs. Ces polymères comportent en effet des groupements alcoylants susceptibles de réagir sur des groupements nucléophiles tels que les amines, les thiols, les sulfites, etc... A titre d'exemple de tels groupements alcoylants, on peut citer les cycles azétidinium.

La première conséquence de l'existence de tels groupements réactifs, est un manque de stabilité de ces composés qui peuvent se dégrader lorsqu'ils sont abandonnés en solution.

Par ailleurs, l'existence de tels groupements alcoylants rend ces produits éminemment suspects pour leur application sur la peau de l'homme.

On a également recommandé l'utilisation comme "conditionneur pour

"cheveux" de polymère thermodurcissables à réticuler par la chaleur.

La présente invention a pour objet un "conditionneur pour cheveux" qui supprime ces inconvénients, et qui est constitué par un polyamino-polyamide réticulé ne présentant pas de groupements réactifs et stable chimiquement.

5 La présente invention a aussi pour objet une composition de conditionnement pour cheveux, qui puisse être appliquée à la température ordinaire et qui se présente sous la forme d'une composition prête à l'emploi.

La présente invention a encore pour objet un "conditionneur pour cheveux" qui soit compatible avec les shampoings anioniques, tout en assurant 10 un démêlage satisfaisant des cheveux humides, et une bonne élasticité des cheveux secs, de façon à assurer un bon maintien de la coiffure.

La présente invention a également pour objet une composition cosmétique pour cheveux contenant au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation 15 d'un composé acide sur une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, de préférence avec les alkanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone, (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les 20 polyalcoylène-polyamines bis primaires mono- ou disécondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La 25 réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés ; la réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A) et généralement de 0,025 à moins de 0,2 et en particulier de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement 30 amine du polyamino-polyamide (A) ;

Dans la composition selon l'invention le polymère réticulé présente l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- (1) il est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel ;
- (2) la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 et plus spécialement elle est égale ou supérieure à 20 centipoises et inférieure à 50 centipoises ;
- (3) il ne comporte pas de groupement réactif et en particulier il n'a pas de propriété alcoylante et il est chimiquement stable.

Les acides utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides 40 (A) sont choisis parmi :

- les acides organiques dicarboxyliques saturés ayant de 6 à 10 atomes de carbone, par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 adipique, téraphthaliques, les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 5 Parmi les acides préférés figurent l'acide adipique et les composés d'addition d'une alcoylènediamine avec des acides insaturés tels que des acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

L'acide adipique est particulièrement préféré.

On peut également utiliser les esters des acides ci-dessus cités.

- 10 Il est également possible d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs acides carboxyliques ou de leurs esters.

Les polyamines utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides (A) sont choisis parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires mono- ou disécondaires, par exemple la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, 15 la triéthylène tétramine et leurs mélanges.

- La polycondensation est réalisée par des procédés connus, par mélange des réactifs, puis chauffage entre 80° et 250°C, et de préférence entre 100 et 180°C pendant 1 à 8 heures selon les réactifs utilisés. Après un chauffage à reflux total pendant 1/2 heure à 1 heure, on élimine l'eau ou l'alcool formé au cours de la polycondensation, d'abord à pression ordinaire puis sous pression réduite.

Les réactions ont lieu sous un courant d'azote pour éviter les colorations trop importantes et faciliter l'élimination des substances volatiles.

- En effectuant la réaction on utilise de préférence une quantité d'acide dicarboxylique et d'amines en proportions équimoléculaires par rapport aux groupements amines primaires des poly-alcoylène-polyamines.

- Selon un mode de préparation préféré on effectue la polycondensation de la polyalcoylène-polyamine choisie de préférence parmi la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la dipropylène triamine et leurs mélanges, 30 soit (i) sur un diacide carboxylique de préférence l'acide adipique ou son ester diméthylique, soit (ii) sur le produit intermédiaire d'addition d'une molécule d'éthylènediamine et de deux molécules d'ester méthylique d'un acide éthyléniquement non saturé tel que l'acrylate, le méthacrylate ou l'itaconate de méthyle.

- 35 Les réactions d'addition de l'éthylènediamine sur les esters insaturés sont réalisées par mélange des réactifs entre 5° et 80°C, et les réactions de polycondensation par chauffage pendant 30 à 60 minutes à reflux, puis avec

élimination de l'alcool méthylique à 120-150°C, ou de l'eau à 140-175°C, d'abord à pression ordinaire puis sous un vide partiel de 15 mm de mercure.

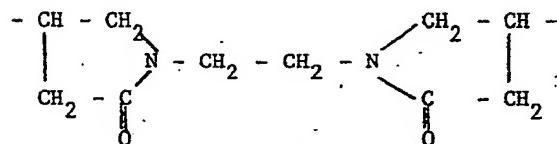
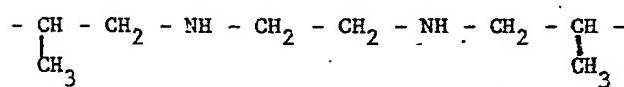
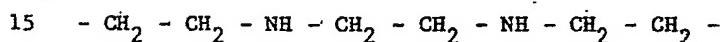
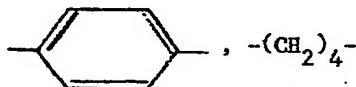
Les polyamino-polyamides (A) ainsi obtenues ont une viscosité dans l'eau à 10% et à 25°C inférieure à 3 centipoises.

La constitution des polyamino-polyamides préférés (A) peut être représentée par la formule générale (I)



où R représente un radical bivalent qui dérive de l'acide utilisé ou du produit d'addition de l'acide avec l'amino bis-primaire ou bis-secondaire.

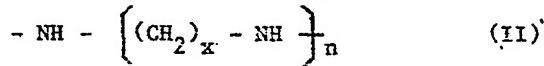
Parmi les significations préférées de R on peut citer les suivantes :



Ces radicaux dérivent respectivement de l'acide téraphthalique, de l'acide adipique, du produit d'addition de l'éthylènediamine sur les acides acrylique, méthacrylique et itaconique ou leurs esters.

25 Z représente :

1) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical

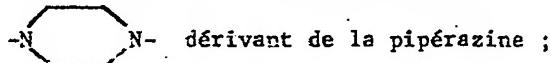


où x = 2 et n = 2 ou 3 ou bien

x = 3 et n = 2

30 ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétramine ou de la dipropylène triamine ;

2) dans les proportions de 0 à 40 mole % le radical (II) ci-dessus, dans lequel x = 2 et n = 1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical

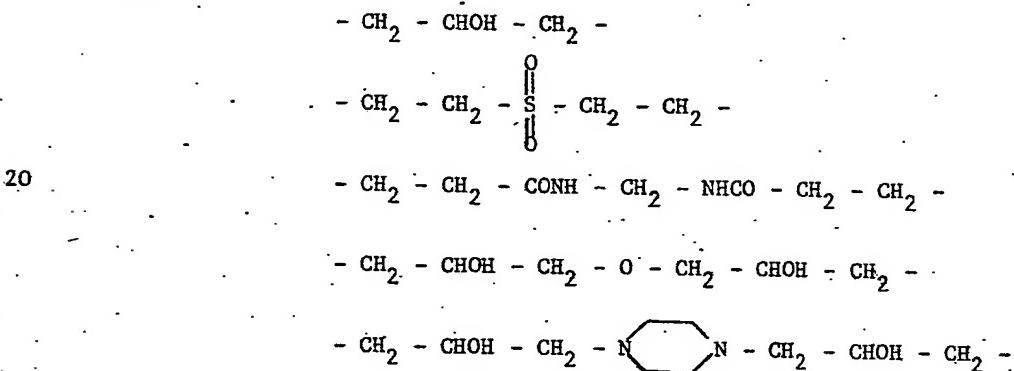


3). dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical - NH - (CH₂)₆ - NH - dérivant de l'hexaméthylénediamine.

Les polyamino-polyamides ainsi obtenus sont ensuite réticulés par addition d'un agent réticulant. On utilise comme agent réticulant un composé bifonctionnel choisi parmi (a) les épihalohydrines, par exemple l'épichlorhydrine ; (b) les diépoxydes par exemple le diglycidyléther, le N,N'-bis époxypipérazine ; (c) les dianhydrides, par exemple le dianhydride de l'acide butane tétracarboxylique, le dianhydride de l'acide pyromellitique ; (d) les dérivés bis insaturés, par exemple la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide.

Un agent réticulant d'utilisation avantageuse est l'épichlorhydrine. D'autres agents réticulants préférés sont la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide, le diglycidyléther et la N,N'-bis époxy propyl pipérazine.

Ces agents réticulants donnent naissance respectivement aux radicaux suivants :



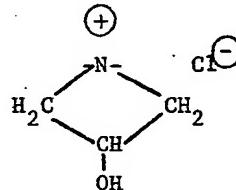
Les réactions de réticulation sont réalisées entre 20°C et 90°C, à partir de solutions aqueuses de 20 à 30% de polyamino-polyamide auxquelles on ajoute l'agent réticulant par très petites fractions jusqu'à obtenir un accroissement important de la viscosité mais sans toutefois atteindre le gel qui ne se solubilisera plus dans l'eau. La concentration est alors rapidement ajustée à 10% par addition d'eau et le milieu réactionnel éventuellement refroidi

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, on emploie pour
la réticulation des polymères polyamino-polyamides de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine de polyamino-polyamide. Une catégorie intéressante de ces polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0,025 à moins de 0,2 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide. Une autre catégorie avantageuse de polymères réticulés est obtenue en utilisant de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

Les proportions de réticulant à utiliser, qui varient selon la nature

du polyamino-polyamide et du réticulant, peuvent être déterminées facilement en ajoutant l'agent réticulant désiré à une solution aqueuse du polyamino-polyamide jusqu'à ce que la viscosité d'une solution à 10% soit, à 25°C, comprise entre 3 centipoises et l'état de gel tout en conservant une solubilité parfaite dans l'eau.

Le dépassement des proportions de réticulant ci-dessus indiquées entraîne la formation d'un gel non diluable à l'eau, par suite d'une réticulation trop importante. En augmentant encore la quantité de réticulant on obtient à nouveau des polymères qui sont solubles dans l'eau mais présentent un caractère évolutif en fonction du temps et de la température. Ce caractère évolutif est dû à la présence dans le polymère réticulé de substituants réactifs vis-à-vis de groupements nucléophiles. Quand on utilise comme agent réticulant l'épichlorhydrine en des quantités proches des proportions stoechiométriques, les substituants réactifs sont constitués principalement par des cycles azétidinium.



20

Les polymères réticulés obtenus à partir de polyamino-polyamides connus dans la technique et utilisés dans des compositions pour les cheveux renferment des groupements réactifs et de ce fait se conservent mal.

Les polymères réticulés selon la présente invention se conservent bien et sont compatibles avec les tensio-actifs anioniques tout en assurant un bon démêlage des cheveux humides. Cette compatibilité avec les tensio-actifs anioniques peut encore être améliorée par alcoylation des groupements amines secondaires des polyamino-amides réticulés. L'alcoylation augmente la solubilité dans l'eau des polyamino-amides réticulés, en présence de tensio-actifs anioniques.

On peut utiliser comme agent alcoylant :

- 1) un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ;
- 2) un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide, l'acide acrylique ;
- 3) l'acide chloracétique ;
- 4) une alkane sultone, par exemple la propane sultone ou la butane sultone.

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30%, à une température comprise entre 10 et 95°C. Le taux d'alcoylation par rapport à la basicité totale c'est-à-dire le

nombre de moles d'agent alcoylant fixé par rapport au nombre total de groupements amine varie de 0 à 80%. L'indice de basicité du polymère exprimé en meq/g indique le nombre total de milléquivalents d'azote basique par gramme.

Les polymères réticulés selon l'invention peuvent être utilisés dans différentes compositions cosmétiques pour cheveux, pour le traitement des cheveux normaux et plus particulièrement des cheveux sensibilisés. Ils peuvent aussi être utilisés à des concentrations de 0,1 à 5%, de préférence de 0,2 à 2,5% et davantage de 0,3 à 1,3% dans des compositions cosmétiques pour cheveux et plus particulièrement dans des compositions de shampoing, tel que shampoing anionique, cationique, non-ionique, amphotère ou zwitterionique, de shampoing colorant, de teinture, de gel coiffant, de lotion coiffante, de lotion pour "brushing", de lotion de mise en plis, de lotion rincée (rinse), de lotion renforçatrice de mise en plis non rincée, dans des compositions restructurantes, dans des compositions cosmétiques plus spécifiques telles que les compositions antipelliculaires, antiséborrhéiques.

On entend par lotion rincée, une lotion qu'on applique après le shampoing pour obtenir un effet de "conditionnement des cheveux" et que l'on rince après un temps de pause.

On entend par "lotion pour brushing" ou lotion de mise en forme, une lotion appliquée après le shampoing et qui favorise la mise en forme de la chevelure, cette mise en forme étant effectuée sur cheveux mouillés à l'aide d'une brosse, pendant le séchage des cheveux à l'aide d'un séchoir à main. Cette technique convient pour les cheveux relativement courts.

On entend par lotion renforçatrice de mise en plis-non rincée, une lotion appliquée après shampoing et avant la mise en plis, qui n'est pas rincée et qui facilite la mise en plis et améliore sa forme et sa durée.

On entend par lotion restructurante une lotion qui contient des produits renforçant la chaîne kératinique des cheveux. A cette classe de produits appartiennent les dérivés méthylolés tels que ceux décrits dans les brevets français N° 1.527.085 et 1.519.979 de la demanderesse.

Ces agents restructurants sont en général utilisés en combinaison avec des composés cationiques qui facilitent le démêlage des cheveux à l'état humide mais présentent l'inconvénient de donner aux cheveux un aspect poisseux à l'état sec.

Les compositions cosmétiques pour cheveux contenant un polymère réticulé selon l'invention peuvent avoir un pH compris entre 2 et 11 et de préférence entre 3 et 8.

Elles peuvent se présenter sous les diverses formes habituelles, c'est-à-dire : solutions aqueuses ou hydroalcooliques, gels, crèmes, dispersions

ou sous forme d'aérosols.

Elles peuvent contenir en plus du polymère réticulé tous les composants utilisés dans les compositions pour cheveux, notamment des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, synergistes, stabilisants, épaississants, émulsionnans, adoucissants, agents de conservation, colorants, parfums, etc. Ces compositions peuvent également comporter d'autres résines cosmétiques, en particulier non-ioniques, cationiques ou anioniques.

L'association des conditionneurs de la présente invention avec les agents de surface non-ioniques fournit des shampoings particulièrement intéressants notamment pour le démêlage plus facile des cheveux.

Parmi les polymères ou résines cosmétiques préférés pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères réticulés on peut citer les copolymères acide crotonique 10%-acétate de vinyle 90% d'un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, le copolymère vinylpyrrolidone (VP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids moléculaire de 30.000 à 360.000, le rapport VP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, tel par exemple que le polymère vendu sous la marque "GAFQUAT 755" par G A F Corporation, les polymères cationiques résultant de la condensation de la pipérazine ou de ses dérivés (1) sur des composés bifonctionnels tels que des dihalogénures d'alcoyles ou d'alcoyl-aryles, des bis-époxydes, des épihalohydrines, des dérivés bis insaturés et/ou (2) sur une amine primaire dont les deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués et qui se comporte comme un composé bifonctionnel ; (3) à la fois sur une épihalohydrine et sur une amine hydroxylée telle que la diglycolamine, la 2-amino 2-méthyl 1,3-propanediol ou sur un amino acide tel que le glycocolle.

Parmi les agents de surface pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères réticulés on peut citer (a) les agents de surface anioniques tels que les sels alcalins ou d'alcanolamines des alcanes sulfonates, alcoyl sulfates et alcoyléther sulfates et leurs produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène par exemple le lauryl et le myristyl éther sulfate de sodium ou de triéthanolamine, le semi-ester sulfosuccinate disodique d'alcanolamides, (b) les agents de surface non-ioniques tels que (i) les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol ou d'un alkylphénol avec le glycidol par exemple les composés de formule $R-CHOH-CH_2-O-$ / $CH_2-CHOH-CH_2-O-$ $_n$ H dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther et hydroxyméthylène et $1 \leq n \leq 10$; (ii) les composés de formule $RO-\{C_2H_3O-(CH_2OH)\}_n-H$

dans laquelle R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle et n = 10 ;
(c) les agents de surface cationiques tels que (i) le chlorure de diméthyl hydroxyméthyl cétyl ammonium ou (ii) le bromure de tétradécytriméthylammonium;
(d) les agents de surface amphotères tels que les dérivés carboxyliques de
5 1'imidazole.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention devant être appliquées sur les cheveux sensibilisés renferment avantageusement un électrolyte. La présence de l'électrolyte dans la composition réduit ou supprime la tendance qu'ont les cheveux sensibilisés à fixer durablement les polymères. On utilise comme électrolytes des sels alcâlins ou alcalino-terreux d'acides minéraux ou organiques, solubles dans l'eau et de préférence les chlorures et acétates de sodium, de potassium, d'ammonium et de calcium. La quantité d'électrolyte n'est pas critique. Elle est de préférence comprise entre 0,01 à 10 5% et avantageusement de 0,4 à 3% du poids total de la composition. Le rapport 15 électrolyte:polymère est compris entre 0:1 et 1,5:1.

Les polymères polyamino-amides (I) réticulés avec les agents réticulants ci-dessus indiqués et alcoyés avec un agent alcoyant choisi parmi l'acrylamide et le glycidol sont des composés nouveaux.

Lors de l'alcoylation d'un polymère polyamino-amide réticulé avec 20 l'acrylamide de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$, ce dernier se condense sur les groupements amine primaire et/ou secondaire en donnant des chaînes de formule

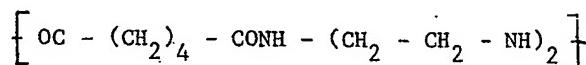
$$\begin{array}{c} \text{-N-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2; \\ \text{le glycidol dans les mêmes conditions conduit à des chaînes de formule} \\ \text{-N-CH}_2-\text{CHOH-CH}_2\text{OH.} \end{array}$$

EXEMPLE I

Polycondensation de l'acide adipique et de la diéthylène triamine.

La constitution du polymère obtenu peut être caractérisée par le motif suivant :

5



10

A 619 g (6 moles) de diéthylène triamine, on ajoute, sous agitation et en atmosphère d'azote, en 15 minutes, 876 g (6 moles) d'acide adipique. On chauffe ensuite le mélange réactionnel à 145-150°C, température à laquelle on note une condensation d'eau. On maintient au reflux pendant 45 minutes puis on élimine l'eau par distillation à pression ordinaire pendant 2 heures, puis sous pression réduite (15 mm de Hg) pendant 1 heure. La température de chauffage augmente progressivement jusqu'à 170°C.

15

Le produit ainsi obtenu est coulé à chaud. Il se présente, après refroidissement, sous la forme d'une résine dure et cassante. Elle est transparente de couleur jaune-vert et se solubilise complètement dans l'eau.

EXEMPLE Ia

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec l'épichlorhydrine.

20

A 200 g de résine, obtenue selon le procédé décrit dans l'exemple I, dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 9 g d'épichlorhydrine. On chauffe le mélange jusqu'à 90°C, puis on ajoute par très petites fractions et à des intervalles de 5 à 10 minutes, 1,8 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'obtention d'une viscosité supérieure à 50 centipoises à 65°C.

25

La solution est alors diluée immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec par addition de 1098 g d'eau.

La viscosité apparente mesurée après 24 heures et à 25°C est de 31 centipoises au gradient de vitesse de $26,3 \text{ sec}^{-1}$.

La quantité de réticulant utilisée est de 11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements d'amine.

30

EXEMPLE Ib

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec la méthylène bis acrylamide.

35

A 70 g de résine préparée selon le procédé décrit dans l'exemple I et dissous dans 280 g d'eau on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 7 g de méthylène bis acrylamide, puis on chauffe le mélange à 80-90°C. Après 1 heure de chauffage on observe un accroissement important de la viscosité. Le mélange est alors dilué à 10% d'extrait sec par addition de 413 g d'eau.

40

On obtient une solution limpide ayant une viscosité apparente de 32 centipoises, mesurée après 24 heures à 25°C et sous un gradient de vitesse de $26,3 \text{ sec}^{-1}$.

La quantité de réticulant utilisée est de 12,1 moles de méthylène bis acrylamide par 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE Ic

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I avec la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine:

A 20 g de polymère préparé selon le procédé décrit dans l'exemple I et dissous dans 80 g d'eau, on ajoute, à température ordinaire et sous agitation, 1,50 g de N,N'-bis-époxy propyl pipérazine, puis on chauffe le mélange à 70-80°C. Après 15 minutes de chauffage on obtient un gel qu'on dilue immédiatement à 10% d'extrait sec par addition de 113,5 g d'eau.

On obtient une solution limpide ayant une viscosité de 32 centipoises mesurée après 24 heures à 25°C et sous un gradient de vitesse de 26,3 sec.⁻¹. La quantité de réticulant utilisée est de 7,3 moles de N,N'-bis-époxy propyl pipérazine pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE Id

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple I par la divinyl sulfone.

A 20 g de polymère préparé selon l'exemple I et dissous dans 80 g d'eau on ajoute, goutte à goutte, à température ambiante, jusqu'à obtenir un début de gélification, 1,7 g de divinyl sulfone. On dilue alors rapidement avec 100 ml d'eau.

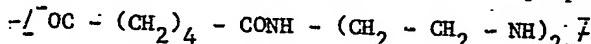
La viscosité apparente d'une solution à 10%, mesurée après 24 heures, à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec.⁻¹ est de 27 centipoises.

La quantité de réticulant utilisée est de 13,9 moles de divinyl sulfone pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

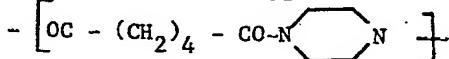
EXEMPLE II

Polycondensation de l'acide adipique et du mélange diéthylène triamine-pipérazine.

La constitution du polymère préparé peut être représentée par les deux motifs ci-après répartis statistiquement dans les proportions de 2:1.



et



Le mélange de 438 g (3 moles) d'acide adipique et de 86 g (1 mole) de pipérazine est chauffé, sous agitation, et en atmosphère d'azote pendant 2 heures à 120-135°C. On ajoute ensuite, à cette température et en l'espace de 90 minutes, 206 g (2 moles) de diéthylène triamine. On distille l'eau formée pendant 1 heure à 140-170°C à pression ordinaire, puis 1 heure à 170-175°C sous 15 mm de Hg.

Le produit ainsi obtenu se présente sous la forme d'une résine

dure, cassante, transparente et de couleur jaune-vert.

EXEMPLE IIa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple II avec de l'épichlorhydrine.

A 200 g de résine, obtenue selon l'exemple II et dissoute dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 9 g d'épichlorhydrine à température ordinaire. On chauffe ensuite le mélange à 90°C et on ajoute encore 1,1 g d'épichlorhydrine par petites fractions à 5 ou 10 minutes d'intervalle, jusqu'à obtenir une viscosité de 50 centipoises..

La solution est alors rapidement diluée avec 1091 g d'eau pour 10 obtenir une concentration de 10%.

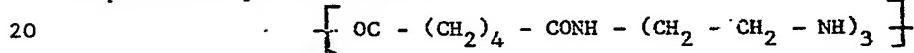
La solution ainsi obtenue est limpide et sa viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C, et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 52 centipoises.

La quantité de réticulant utilisée est de 13,2 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE III

Polycondensation de l'acide adipique et de la triéthylène tétramine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



A 292 g (2 moles) de triéthylène tétramine, on ajoute, sous atmosphère d'azote, en l'espace de 20 minutes, 292 g (2 moles) d'acide adipique, par petites fractions et sous agitation. On chauffe ensuite le mélange au reflux total à 145°C pendant 1 heure. On élimine l'eau formée par distillation à la pression ordinaire pendant 3 heures et sous pression réduite de 15 mm de mercure pendant 1 heure en élévant progressivement la température jusqu'à 170-175°C.

On obtient ainsi une résine transparente de couleur jaune, dont une solution à 10% présente une viscosité, à 25°C, inférieure à 2 centipoises.

EXEMPLE IIIa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple III avec l'épichlorhydrine.

A 200 g de solution aqueuse à 20% de polymère obtenu suivant le procédé décrit dans l'exemple III, on ajoute, rapidement et sous agitation, 1,8 g d'épichlorhydrine et on chauffe le mélange à 90-95°C pendant 30 minutes. On ajoute ensuite, à la même température, très lentement, 0,4 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'obtention d'une viscosité supérieure à 50 centipoises, mesurée à 65°C.

La solution est alors diluée immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 220 g d'eau. La solution obtenue est limpide.

La viscosité à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 24 centipoises.

La quantité totale d'épichlorhydrine ajoutée est de 0,0242 mole, ce qui correspond à 7,8 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IIIb

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple III avec le méthylène-bis-acrylamide.

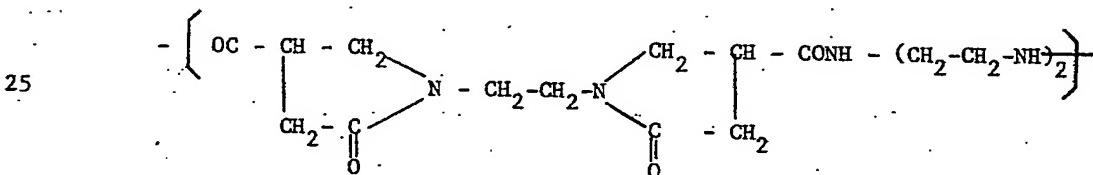
A 100 g de solution aqueuse à 20% de polymère, obtenu suivant le procédé décrit dans l'exemple III, on ajoute 0,8 g de méthylène-bis-acrylamide, puis on chauffe le mélange à 70-80°C pendant 25 minutes. On obtient alors un gel mou que l'on dilue immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 108 g d'eau. La solution obtenue est limpide. Sa viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 43 centipoises.

La quantité de méthylène-bis-acrylamide ajoutée équivaut à 3,4 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IV

Polycondensation du produit de réaction de 2 moles d'itaconate de méthyle et de 1 mole d'éthylènediamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représenté par le motif :



Premier stade

A 620 g (3,9 moles) d'itaconate de méthyle, on ajoute, en l'espace d'une heure, sous agitation et en atmosphère d'azote, 118 g (1,95 mole) d'éthylène diamine en maintenant la température à 30°C.

Après une nuit, à la température ambiante, on chauffe à 80°C, pour éliminer le méthanol, d'abord à pression ordinaire, puis sous pression réduite de 15 mm de Hg. On note alors l'apparition d'un précipité. On reprend le mélange réactionnel avec 500 ml de benzène et on distille l'azéotrope méthanol-benzène.

On concentre et on reprend le résidu avec de l'acétone. On obtient ainsi, avec un rendement de 82% le N,N'-éthylène-bis-4-carboxylate de méthyle 2-pyrrolidone sous forme de poudre blanche ayant un point de fusion de 141-142°C et un indice de saponification de 6,35 milli équivalent/gramme.

Deuxième stade

A 198 g (0,63 mole) de diester ainsi obtenu, on ajoute, à température ambiante, 65,5 g (0,63 mole) de diéthylène triamine et on distille le méthanol formé par chauffage à 120-130°C; d'abord à pression ordinaire pendant 90 minutes; puis sous pression réduite de 15 mm de Hg pendant 30 minutes.

On obtient ainsi une résine transparente, dure et cassante de couleur jaune-vert, parfaitement soluble dans l'eau.

EXEMPLE IVa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple IV avec de l'épichlorhydrine.

A 200 g de résine dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, 13 g d'épichlorhydrine à la température ambiante. On chauffe le mélange à 90°C et on ajoute encore, par petites fractions, à 5 ou 10 minutes d'intervalle, 2 g d'épichlorhydrine, jusqu'à l'obtention d'un début de gélification. On dilue alors rapidement avec 1135 g d'eau froide pour ramener la solution à 10% d'extrait sec.

On obtient ainsi une solution limpide, dont la viscosité, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹ est de 49 centipoises.

La quantité d'épichlorhydrine utilisée correspond à 22 moles pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE IVb

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple IV avec le méthylène-bis-acrylamide.

A 50 g de polymère obtenu dans l'exemple IV et dissous dans 200 g d'eau, on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 1,5 g de méthylène-bis-acrylamide, puis on chauffe le mélange à 85-90°C. On ajoute ensuite, progressivement le réticulant jusqu'à obtenir une viscosité supérieure à 50 centipoises à 65°C. On ramène alors la concentration du mélange à 10% d'extrait sec, par addition de 285 g d'eau.

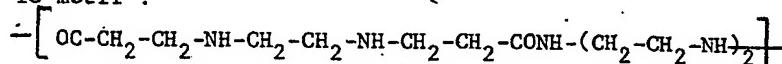
On obtient une solution limpide, ayant une viscosité de 54 centipoises à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

La quantité de méthylène-bis-acrylamide ajoutée est de 3,9 g et elle correspond à 16 moles pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

EXEMPLE V

Polycondensation d'un mélange de 2 moles d'acrylate de méthyle et de 1 mole d'éthylénediamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



A 240 g (4 moles) d'éthylène diamine, on ajoute, en l'espace de 2 heures, à une température comprise entre 10°C et 20°C, sous agitation et en atmosphère d'azote, 689 g (8 moles) d'acrylate de méthyle. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, on ajoute 413 g (4 moles) de diéthylène triamine. On distille ensuite le méthanol formé par chauffage à 120-140°C pendant 2 heures à la pression ordinaire et pendant 2 heures sous une pression réduite de 15 mm de Hg.

On obtient ainsi une résine transparente de couleur jaune-orange, qui en solution à 10% d'extrait sec, présente une viscosité inférieure à 2 centipoises.

EXEMPLE Va

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple V avec l'épichlorhydrine.

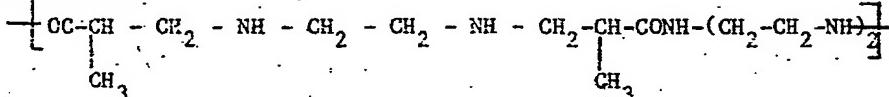
A 200 g de polymère, obtenu suivant le procédé de l'exemple V, dissous dans 800 g d'eau, on ajoute, sous agitation, à température ambiante, 15 45 g d'épichlorhydrine. On chauffe progressivement jusqu'à 90°C, puis on ajoute, par petites fractions, à 5 ou 10 minutes d'intervalle, 11 g d'épichlorhydrine jusqu'à l'apparition d'un début de gélification. On dilue alors rapidement la concentration à 10% d'extrait sec, par addition de 1504 g d'eau froide.

On obtient ainsi une solution limpide ayant une viscosité de 25 centipoises, mesurée après 24 heures à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹.

EXEMPLE VI

Polycondensation d'un mélange de 2 moles de méthacrylate de méthyle et de 25 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

La constitution du polymère préparé dans cet exemple peut être représentée par le motif :



30

A 180 g (3 moles) d'éthylène diamine, on ajoute, à la température ambiante, 600 g de méthacrylate de méthyle (6 moles). On abandonne le mélange pendant 3 jours, puis on chauffe à 80°C pendant 3 heures. On ajoute ensuite 309 g de diéthylène triamine (3 moles) et on chauffe à 120-125°C pendant 35 4 heures à la pression ordinaire et pendant 90 minutes sous une pression réduite de 15 mm de Hg. Le polycondensat ainsi obtenu se présente sous la forme d'une résine de couleur vert-bronze.

EXEMPLE VIa

Réticulation du polymère obtenu selon l'exemple VI avec le méthylène-bis-acrylamide.

A 84,6 g de polymère préparé suivant le procédé décrit dans l'exemple VI et dissous dans 338,4 g d'eau, on ajoute, à la température ambiante et sous agitation, 27,3 g de méthylène-bis-crylamide. Le mélange est ensuite chauffé à 85-90°C pendant 15 minutes. On obtient alors un gel qui est dilué immédiatement à une concentration de 10% d'extrait sec, par addition de 669 g d'eau. On obtient une solution limpide ayant, à 25°C et au gradient de vitesse de 26,3 sec⁻¹, une viscosité de 53 centipoises.

La quantité de réticulant ajouté correspond à 21,4 moles pour 100 groupements amine du polyamino-polyamide.

10

EXAMPLE VII

Alcoylation à la propane sultone du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

A 3000 g de solution aqueuse à 10% de polyaminoamide réticulé et préparé selon l'exemple Ia et ayant un indice de basicité 0,45 meq/g (1 g de polymère renferme 0,45 . 10⁻³ groupement amine), on ajoute sous agitation et atmosphère d'azote, 113,5g (0,93 mole) de propane sultone. On chauffe ensuite la masse réactionnelle à 60°C, pendant 4 heures. On dilue avec 1020 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. La solution ainsi obtenue est de couleur jaune, et présente à 25°C une viscosité de 12,6 cps.

EXAMPLE VIII

Alcoylation au chloracétate de soude du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

20 A 2000 g de solution obtenue selon l'exemple Ia, on ajoute sous agitation et à température ambiante 70 g (0,6 mole) de chloracétate de soude, et on chauffe ensuite la masse réactionnelle à 90°C, pendant 10 heures. On ajoute ensuite 270 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. On obtient ainsi une solution limpide, de couleur jaune paille et dont la viscosité à 25°C est de 21cps.

25

EXAMPLE IX

Alcoylation au glycidol du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

A 1000 g de solution à 10% de polymère cationique préparé selon l'exemple Ia on ajoute en deux heures, sous agitation et à température ambiante, 27 g (0,36 mole) de glycidol. L'agitation est maintenue pendant 5 heures et on dilue ensuite avec 265 g d'eau pour ramener la concentration à 10% d'extrait sec. On obtient ainsi une solution limpide, légèrement colorée, et dont la viscosité mesurée à 25°C, est de 13,8 cps.

EXAMPLE X

Alcoylation à l'acrylamide du polymère réticulé selon l'exemple Ia:

35 A 1000 g de solution aqueuse à 10% de polyamino amide préparé suivant l'exemple Ia, on ajoute à température ambiante, en présence d'une trace de nitrite de sodium, 20 g (0,28 mole) d'acrylamide. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé 10 heures, à 60°C. Par addition de 180 g d'eau, on obtient une solution limpide de polymère à 10% de matière active et de viscosité égale à 11,2 cps à 25°C.

COPY

EXEMPLES D'APPLICATIONEXAMPLE A 1

Shampooing anionique

- Laurylsulfate de triéthanclamine	15 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah	3 g
- Polymère préparé selon l'exemple Ia	1,5 g
- Eau q.s.p.....	100 g
pH = 7	

On applique environ 10 cm³ de cette solution sur une chevelure préalablement mouillée. On masse légèrement. On rince à l'eau et on effectue une deuxième application. On masse énergiquement pour obtenir une mousse abondante, on laisse pauser une minute pour assurer la fixation du polymère sur les cheveux puis on rince.

On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés (le peigne glisse facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux, souple, malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après séchage et lors du coiffage des cheveux secs, on constate également une facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

EXAMPLE A 2

Shampooing anionique

- Semi-ester sulfosuccinate disodique d'alcanolamide modifié.. (commercialisé sous la marque "Monomate DHL 50"	15 g
- Lauryléther sulfate de sodium condensé avec 2, 2 moles d'oxyde d'éthylène	15 g
- Polymère préparé selon l'exemple I a.....	1 g
- Eau q.s.p.....	100 g
pH = 7,8	

EXAMPLE A 3

Shampooing anionique

- Lauryléther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	12 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah	4 g
- Polymère selon l'exemple Va ..	1,5 g
- Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, commercialisé sous la marque "GAFQUAT 755" par General Aniline and Film Corp.	0,3 g
- Eau q.s.p.....	100 g
pH = 7,5	

COPY

EXEMPLE A 4

Shampooing anionique

- Myristyl éther sulfate de sodium condensé avec 2, 5 moles d'oxyde d'éthylène	5 g
- Lauryl éther sulfate de sodium condensé avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	1 g
- Polymère selon l'exemple IVa	1 g
- Eau q.s.p.....	100 g

pH = 8

EXEMPLE A 5

Shampooing anionique

- Lauryl sulfate de triéthanolamine	10 g
- Monoéthanolamides d'acides gras de coprah	1,5 g
- Hydrolysat de protéines dérivés du collagène à 80 % de matières actives, commercialisé sous la marque "HYDROPO 220" par STEPAN Chemicals	5 g
- Polymère selon l'exemple IIa	2 g
- Eau q.s.p.....	100 g

pH = 4

L'action des shampoings A 2 à A 4 est similaire à celle du shampooing A 1. Le shampooing A 5 améliore en outre l'état des cheveux abimés en donnant plus de résistance aux fibres et plus de dureté aux cheveux.

EXEMPLE A 6

Shampooing non-ionique

R-CHOH-CH ₂ -O-[CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O] _{3,5} H	14 g
R = mélange de radicaux nonyle à dodécyle	
- Polymère selon l'exemple Ia	2,5 g
- Acide lactique q.s.p.... pH = 5	
- Eau q.s.p.....	100 g

EXEMPLE A 7

Shampooing non-ionique

R-CHOH-CH ₂ -O-[CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O] ₇ H R = nonyle à dodécyle	12 g
- Chlorure de diméthyl hydrate éthyl cétyl ammonium.....	1,5 g
- Polymère préparé selon l'exemple Ia	1,5 g
- Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000 commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par GENERAL ANILIN and FILM Corp.	0,2 g
- Acide lactique q.s.p. ... pH 3	
- Eau q.s.p.....	100 g

- Ethanol q.s.p. 50°		
- Colorant	0,01 g
- Parfum	0,2 g
- Eau q.s.p.....	100 ml

5

EXEMPLE A 12

Renforçateur de mise en plis pour cheveux gras

On prépare la lotion suivante :

- Polymère selon l'exemple Ia	0,3 g
- Copolymère acétate de vinyl/acide crotonique 90/10 P.M. = 50.000	2,5 g
- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40	0,5 g
ayant une viscosité de 3,3 cps (mesurée à 25°C en solution à 5 % dans l'éthanol)	
- 2-amino 2-méthyl propanol;3-diol q.s.p. pH 7	
- Ethanol ...q.s.p. 50°	
- Colorant	0,01 g
- Parfum	0,2 g
- S-carboxyméthylcystéine (antiséborrhéique)	0,7 g
- Eau q.s.p.....	100 ml

15

Les lotions des exemples A11 et A12 s'appliquent sur cheveux

mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage. Après enroulage de la mise en plis, on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

25

EXEMPLE A 13

Lotion pour "brushing" (mise en forme)

On prépare la lotion suivante :

- Polymère selon l'exemple Ia	0,5 g
- Ethanol q.s.p.... 50°	
- Colorant	0,01 g
- Parfum	0,2 g
- Eau q.s.p.....	100 ml

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing. On met en forme la chevelure à l'aide d'une brosse tout en séchant les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

On constate un très bon passage de la brosse et une tenue prolongée de la coiffure. On constate également que les cheveux sont plus brillants et plus doux.

EXEMPLE A 14

Rinse (lotion rincée) pour cheveux fins et mous.

On prépare la lotion suivante :

- Alcool cétyl/stéaryl 30/70 % oxyéthyléné à 33 % commercialisé sous la marque "Cire de Sipol AO" par SINNOVA... 1,5 g

- Chlorure de diméthyl distéaryl ammonium, commercialisé sous la marque "ARQUAD 2HT 75" par ARMOUR 1,5 g

- R-CH₂-CH₂-O- /CH₂-CH₂-O- 3,5 H 1 g
R = mélange de nonyle à dodécyle

- Polymère selon l'exemple IIa 2 g

10 - Copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000 commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par GENERAL ANILIN and FIIM Corp. 0,5 g

- Hydroxyéthylcellulose 0,9 g

- Acide maléique q.s.p. pH 8

15 - Eau q.s.p..... 100 g

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing, on laisse pauser 5 minutes, puis on rince.

On constate un très bon démêlage des cheveux mouillés. Après mise en plis et séchage, les cheveux sont nerveux, faciles à coiffer et brillants.

EXEMPLE A 15

Lotion coiffante

On prépare la lotion suivante :

- Polymère selon l'exemple Va 0,5 g

- Huile de silicone 0,1 g

25 - Hydroxyéthylcellulose 0,2 g

- Ethanol 50 ml

- Parfum 0,2 g

- Eau q.s.p..... 100 ml

Cette lotion pour hommes est appliquée sur cheveux mouillés.

30 Les cheveux sont coiffés puis séchés. On constate que les cheveux sont nerveux, légèrement durcis et se maintiennent parfaitement en place.

EXEMPLE A 16

Gel coiffant

- Polymère selon l'exemple Ia 1 g

35 - Hydroxyéthylcellulose 2 g

- Huile de silicone 0,5 g

- Ethanol 40 ml

- Parfum 0,02 g

- Eau q.s.p..... 100 g

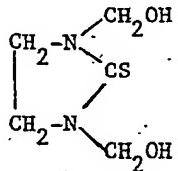
40 Une petite quantité de ce gel, appliquée sur des cheveux secs,

assure un bon maintien de la coiffure tout en communiquant du brillant aux cheveux.

EXEMPLE A 17

Lotion structurante sans rinçage.

- 5 - Diméthylol éthylène thiourée de formule :



10 0,5 g

- Polymère selon l'exemple Ia 0,5 g
 - Acide phosphorique q.s.p... pH 3
 - Eau q.s.p..... 100 ml

15 On applique cette lotion sur cheveux lavés et essorés après shampooing et avant mise en plis. On constate qu'à l'état mouillé les cheveux se démèlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et nerveux, ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

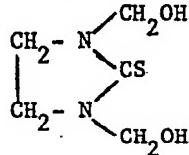
EXEMPLE A 18

20 On obtient un résultat similaire en remplaçant le polymère préparé selon l'exemple Ia par le polymère préparé selon l'exemple IIa.

EXEMPLE A 19

Lotion structurante, appliquée avec rinçage.

- Diméthylol éthylène thiourée de formule



25 1 g

- Polymère selon l'exemple Ia 1 g
 - Acide phosphorique q.s.p... pH 3
 - Eau q.s.p..... 100 ml

30 On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.
 On laisse pauser 10 minutes puis on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démèlent facilement.

35 Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 20

En remplaçant, dans la lotion ci-dessus, le polymère selon l'exemple Ia par le polymère selon l'exemple IIa, on obtient un résultat 40 également bon.

EXEMPLES A21 - A 22

Lotion de mise en plis pour cheveux sensibilisés.

- A 21 On prépare une solution aqueuse à 1 % de matière active du composé préparé dans l'exemple Id, et 0,5 % NaCl, ajustée avec l'acide citrique à pH 7.

5 On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont durcis et nerveux ; le toucher est soyeux et le démêlage facile.

- A 22 On prépare une solution aqueuse à 1 % de matière active du composé préparé dans l'exemple Ic, et 1,5 % NH₄Cl, ajustée à pH 5 avec de l'acide lactique.

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux sont durcis. Ils sont élastiques et brillants. Le toucher est soyeux et le démêlage facile.

EXAMPLE A 23

- 15 Lotion traitante appliquée avec rinçage.

On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante :

- Polymère selon l'exemple Ib 1,5 g
- Acide citrique q.s.p. pH 5

20 - Eau q.s.p..... 100 g

On laisse pauser 5 minutes et l'on rince. Les cheveux ont un toucher doux et se démèlent facilement. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démèlent facilement. Ils sont brillants, et nerveux.

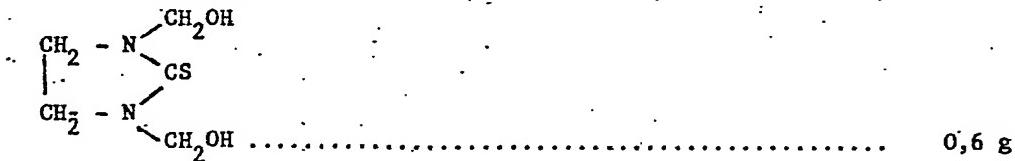
EXAMPLE A 24

On obtient le même résultat en remplaçant 1,5 g de polymère selon l'exemple Ib par 1 g de polymère selon l'exemple IIIa.

EXAMPLE A 25

Lotion structurante appliquée sans rinçage.

- ### 30 - Diméthyloléthylène thiourée de formule



- 35 - Polymère selon l'exemple III b 0,5 g
 - Acide phosphorique q.s.p. pH 3
 - Eau q.s.p. 100 g

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis. Les cheveux se démèlent facilement, le toucher

est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux sont brillants, nerveux, élastiques et ont du volume.
Le toucher est soyeux, le démêlage facile.

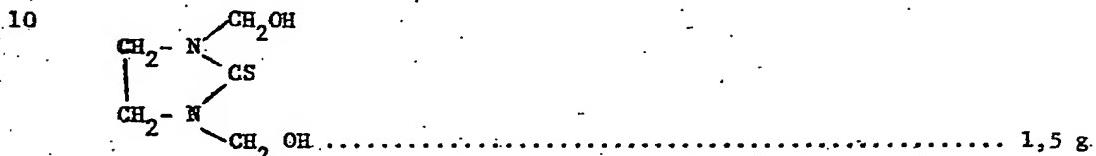
EXEMPLE A 26

5 On obtient le même résultat si on remplace le polymère selon l'exemple III b par le polymère selon l'exemple IV b.

EXEMPLE A 27

Lotion structurante appliquée avec rinçage

- Diméthyloléthylène thiourée de formule



- Polymère selon l'exemple VIa 1 g

15 - Acide chlorhydrique q.s.p. pH 3

- Eau q.s.p..... 100 g

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés. On laisse passer 10 minutes et l'on rince. Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux et soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

20 Les cheveux secs se démèlent facilement ; ils sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 28

Shampooing anionique.

- Lauryl sulfate de monoéthanolamine 10 g
25 - Monoéthanolamides d'acides gras de coprah 1,5 g
- Polymère selon l'exemple Ic 1 g
- Acide lactique, q.s.p. pH 7,2
- Eau q.s.p..... 100 g

EXEMPLE A 29

30 Shampooing anionique.

- Lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène 6 g
- Laurylsulfate de triéthanolamine 6 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah 3 g
35 - Polymère selon l'exemple IIIa 1,5 g
- Acide lactique q.s.p. pH 7,6
- Eau q.s.p..... 100 g

EXEMPLE A 30

Shampooing anionique.

Même composition que le shampooing de l'exemple A 29, sauf que le polymère selon l'exemple IIIa est remplacé par le polymère selon l'exemple IIIb.

EXEMPLE A 31

Shampooing anionique.

- Myristyl éther sulfate de sodium, oxyéthyléné avec 2,5 moles d'oxyde d'éthylène	6 g
10 - Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine, oxyéthyléné avec 2 moles d'oxyde d'éthylène	9 g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah	3,5 g
- Hydrolysat de protéines dérivées du collagène, à 80 % de matières actives, vendu sous la marque "Hydromo 220" par STEPAN chemicals	3 g
15 - Polymère selon l'exemple IV b	1 g
- Acide lactique q.s.p. pH 7,5	
- Eau q.s.p.....	100 g

EXEMPLE A 32

Shampooing anionique.

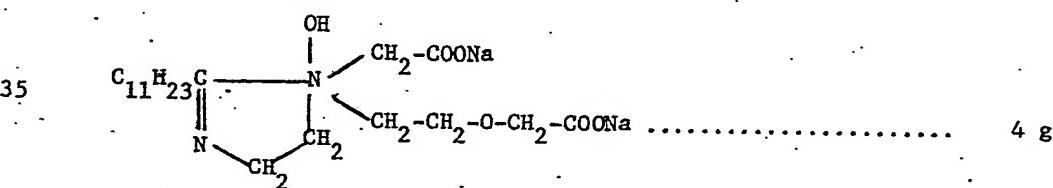
20 Même composition que le shampooing de l'exemple A 31, sauf que le polymère selon l'exemple IVb est remplacé par le polymère selon l'exemple VIa.

25 L'action des shampoings des exemples A 28 à A 30 est similaire à celle du shampooing de l'exemple A 1. Les shampoings des exemples A 31 et A 32 améliorent en outre l'état des cheveux abimés en donnant plus de résistance aux fibres et plus de dureté aux cheveux.

EXEMPLE A 33

Shampooing non-ionique.

- C ₁₂ H ₂₅ O - [C ₂ H ₃ O(CH ₂ OH)] _n H	6 g
30 n représente une valeur statistique moyenne d'environ 4	
- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène	6 g
- Dérivé carboxylique de l'imidazole de formule	



- Polymère selon l'exemple III b	1 g
- Acide lactique q.s.p. pH 5	
40 - Eau q.s.p.....	100 g

EXEMPLE A 34

Même composition que le shampooing de l'exemple A 33, sauf que le polymère III b est remplacé par le polymère Ic.

EXEMPLE A 35

5 Même composition que le shampooing A 33, sauf que le polymère III b est remplacé par le polymère IIIa.

EXEMPLE A 36

Shampooing non-ionique..

- Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène ... 10 g
- 10 - Monoéthanolamides d'acides gras de coprah 1,5 g
- Oxyde de lauryl diméthylamine 3 g
- Polymère selon l'exemple VIIa 0,5 g
- Acide lactique q.s.p... pH 3,3
- Eau q.s.p..... 100 g

15

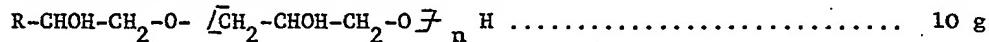
EXEMPLE A 37

Même composition que le shampooing A 36, sauf que le polymère selon l'exemple VIIa est remplacé par le polymère selon l'exemple IVb.

EXEMPLE A 38

20

n représente une valeur statistique moyenne d'environ 4.



R = mélange de radicaux alkyls en C₉-C₁₂

n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5.

25

- Polymère selon l'exemple III b 1,5 g
- Acide lactique q.s.p. pH 5
- Eau q.s.p..... 100 g

EXEMPLE A 39

30 Même composition que le shampooing de l'exemple A 38, sauf que le polymère selon l'exemple IIIb est remplacé par le polymère selon l'exemple IVb.

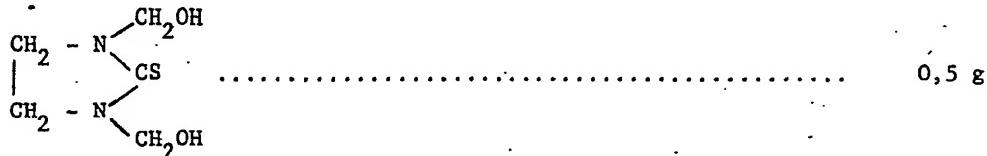
L'action des shampoings selon les exemples A 33 - A 39 est similaire à celle des shampooings selon les exemples A 6 - A 10.

EXEMPLE A 40

Lotion structurante sans rinçage

35

- Diméthyloléthylène thiourée de formule



40

- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,6 g
- Acide phosphorique q.s.p.....	pH 3
- Eau q.s.p.....	100 cm ³

On applique cette lotion sur cheveux lavés et essorés après shampooing et avant mise en plis. On constate qu'à l'état mouillé, les cheveux se démèlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et nerveux, ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

EXEMPLE A 41

10 Lotion augmentant le volume des cheveux sensibilisés appliquée avec rinçage

Acétate de calcium.....	2 g
-------------------------	-----

15

- Polymère préparé selon l'exemple IX	2 g
---	-----

- Acide phosphorique q.s.p.....	pH 8
---------------------------------	------

- Eau q.s.p.....	100 cm ³
------------------	---------------------

On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.

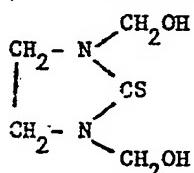
Les cheveux ont un toucher doux et se démèlent facilement.

Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans 25 les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 42

Lotion structurante, appliquée avec rinçage

- Diméthyloléthylène thiourée de formule :



30	-	1 g
----	---	-----

- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,5 g
--	-------

- Polymère préparé selon l'exemple VIII	0,4 g
---	-------

- Acide phosphorique q.s.p.....	pH 3
---------------------------------	------

- Eau q.s.p.....	100 cm ³
------------------	---------------------

On applique cette lotion sur des cheveux mouillés et propres.

On laisse pauser 10 minutes puis on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démèlent facilement.

Après mise en plis et séchage, le peigne passe facilement dans 40

les cheveux qui sont brillants, nerveux et ont du volume.

EXEMPLE A 43

Shampooing non ionique

R-CHOH-CH₂-O-L-CH₂-CHOH-CH₂-O-H 15 g

R = alkyl en C₉ à C₁₂

- Polymère préparé selon l'exemple Ia	1,5 g
- NaCl	1 g
- Acide lactique q.s.p.....	pH 3
- Eau q.s.p.....	100 ml

PRODUIT FINI

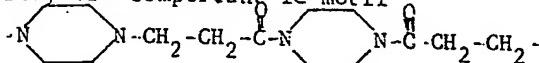
Appliquée sur cheveux sensibilisés, ce shampooing d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce.

Elle améliore très nettement le démêlage des cheveux humides.

Après séchage, les cheveux sont nerveux, légers et brillants.

COPY

EXEMPLE N° A 44Shampooing non-ionique pour cheveux sensibilisés

	R-CHOH-CH ₂ -C(=O)-CH ₂ -CHOH-CH ₂ -O-L _{3,5} H	17	g
5	R = alkyl en C ₉ à C ₁₂		
	Polymère préparé selon l'exemple Ia	0,8	g
10	Polymère comportant le motif 		
	préparé par la condensation de la pipérazine et de la pipérazine bis-acrylamide (préparation décrite dans le brevet luxembourgeois N° 64371 de la demanderesse)...	3	g
15	$\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}-$ $\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H}$ $x + y = 5$	1,5	g
	NH ₄ Cl	1,2	g
	Acide lactique q.s.p.... pH 3,5		
	Eau q.s.p.....	100	ml

d'aspect limpide

Appliqué sur cheveux sensibilisés, ce shampooing procure une mousse abondante et douce qui s'élimine facilement au rinçage.

Les cheveux se démêlent sans difficulté et après séchage possèdent du gonflant et de la nervosité, tout en restant doux et dociles au coiffage.

EXEMPLE N° A 45Shampooing non-ionique pour cheveux sensibilisés

25	C ₁₂ H ₂₅ O-/-C ₂ H ₃ O (CH ₂ OH) ₇ 4H	17	g
	Polymère préparé selon l'exemple IVa	1,8	g
	Diéthanolamide laurique	3	g
	NaCl	0,8	g
30	Acide lactique q.s.p... pH 5		
	Eau q.s.p.....	100	ml

d'aspect limpide

Appliqué sur cheveux sensibilisés, ce shampooing procure une mousse abondante et agréable et permet d'améliorer le démêlage des cheveux mouillés.

Après séchage les cheveux sont doux, brillants et très nerveux en restant disciplinés.

EXEMPLE N° A 46Renforçateur de mise en plis pour cheveux gras

	Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10		
	Poids moléculaire 25.000	2,5	g
40	Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40		

COPY

	(viscosité 3,3 centipoises, à 5% dans l'éthanol et à 25°C)....	0,5	g
	- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,3	g
	- S-carboxyméthylcystéine (agent antiséborrhéique)....	0,7	g
	- Triéthanolamine q.s.p. pH 8,6		
5	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

10 Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

EXEMPLE N° A 47

Renforçateur de mise en plis pour cheveux gras

15	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10 poids moléculaire 70.000	2,5	g
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 (viscosité 4 cps à 5% dans l'éthanol et à 25°C)	0,5	g
20	- Polymère préparé selon l'exemple VII	0,3	g
	- Triéthanolamine q.s.p.....pH7		
	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

EXEMPLE N° A 48

Renforçateur de mise en plis pour cheveux gras

	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10 poids moléculaire 50.000	2,5	g
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 (viscosité 3,5 cps (à 5% dans l'éthanol et à 25°C)..	0,5	g
35	- Polymère préparé selon l'exemple IX	0,3	g
	- Triéthanolamine q.s.p.....pH 7		
	- Alcool éthylique	10	ml
	- Eau q.s.p.....	100	ml
40	On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après		

shampooing et avant enroulage de la mise en plis.

On constate sur cheveux mouillés une facilité de démêlage.

Après enroulage de la mise en plis on constate que les cheveux sont plus nerveux, plus doux et légèrement plus brillants. La tenue de la mise en plis est considérablement prolongée.

EXEMPLE N° A 49

Renforçateur de mise en plis pour cheveux gras colorés

	- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90/10			
10	- poids moléculaire 50,000 neutralisé à la triéthanolamine	2,5	g	
	- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60/40 (viscosité 3,7 cps à 5% dans l'éthanol et à 25°C)....	0,5	g	
	- Polymère préparé selon l'exemple Ia	0,5	g	
	- Chlorure de diméthyl hydroxyméthyl cétylammonium....	0,1	g	
	- NaCl	0,5	g	
15	- Acide chlorhydrique q.s.p. pH 8			
	- Alcool éthylique	50	ml	
	- Eau q.s.p.....	100	ml	

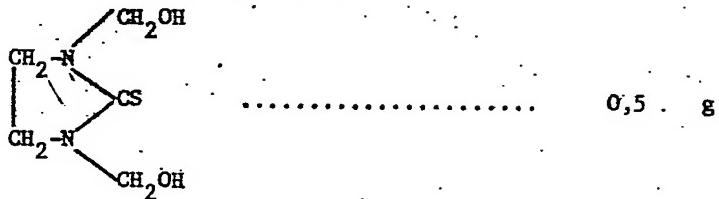
On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing. On met en forme la chevelure à l'aide d'une brosse tout en séchant les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

On constate un très bon passage de la brosse et une tenue prolongée de la coiffure. On constate également que les cheveux sont plus brillants et plus doux.

EXEMPLE N° A 50

Lotion structurante sans rinçage

- Diméthylol éthylène thiourée de formule



	- Polymère préparé selon l'exemple X	0,6	g
	- Acide phosphorique q.s.p. pH 3		
35	- Eau q.s.p.....	100	ml

On applique cette lotion sur cheveux lavés et essorés après shampooing et avant mise en plis.

On constate qu'à l'état mouillé les cheveux se démèlent facilement et qu'ils ont un toucher soyeux.

40 Après mise en plis et séchage, les cheveux sont brillants et nerveux,

Ils ont du corps et du volume et leur toucher est doux.

EXEMPLE N° A 51

Rinse (lotion rincée) pour cheveux fins et mous

- Huile de vaseline	7,5	g
- Chlorure de diméthyl distéaryl ammonium	1	g
- R-O-[-C ₂ H ₃ O(CH ₂ OH) ₇ H (R = alkyl C ₁₆ à C ₁₈)	3,75	g
- C ₁₂ H ₂₅ O - [-C ₂ H ₃ O(CH ₂ OH) ₇ H	3,75	g
- Polymère préparé selon l'exemple IX	2	g
- Copolymères quaternaires de la polyvinylpyrrolidone ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1.000.000, commercialisés sous la marque "GAFQUAT 755" par General Aniline and Film Corporation	2,5	g
- Acide citrique q.s.p. pH 3		
- Eau q.s.p.....	100	g

On applique cette lotion sur cheveux mouillés et essorés après shampooing, on laisse pauser 5 minutes, puis on rince.

On constate un très bon démêlage des cheveux mouillés.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont nerveux, faciles à coiffer et brillants.

EXEMPLE N° A 52

Shampooing anionique

- Laurylsulfate de triéthanolamine à 40% de matière active	30	g
- Diéthanolamides d'acides gras de coprah	1,5	g
- Polymère préparé selon l'exemple Ia (100% de matière active)	1	g
- Polymère comportant le motif $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH-CH}_2-$	0,5	g
où Y désigne $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-$ ou $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O-CH}_2\text{OH}$		

ces deux groupements étant répartis statistiquement.

- Eau distillée q.s.p.....	100	g
pH = 7,5		

On applique environ 10 cm³ de cette solution limpide sur une chevelure préalablement mouillée. On masse légèrement. On rince à l'eau et on effectue une deuxième application. On masse énergiquement pour obtenir une mousse abondante, on laisse pauser une minute pour assurer la fixation du polymère sur les cheveux puis on rince.

On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés (le peigne passe facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux, souple,

malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après séchage et lors du coiffage des cheveux secs, on constate également une facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

EXEMPLE N° A 53

5 Shampooing cationique

	- Bromure de tétradécyltriméthylammonium	75	g
	- Alcool laurique polyoxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde d'éthylène	50	g
10	- Polymère préparé selon l'exemple Ia	5	g
	- Polymère comportant le motif $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ où Y désigne -N- ou -N-  CH_2 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	0,5	g
	ces deux groupements étant répartis statistiquement.		
15	- Acide lactique q.s.p. pH 5 - 5,5		
	- Eau distillée q.s.p.....	1000	g

On applique cette solution d'aspect limpide sur des cheveux teints.

Après massage, on rince à l'eau, puis on effectue une deuxième application.

On masse énergiquement pour obtenir une mousse abondante, puis on rince.

20 On constate une grande facilité de démêlage des cheveux mouillés (le peigne glisse facilement dans les cheveux), le cheveu est très doux, souple, malléable, la mise en plis se monte avec une grande facilité. Après séchage et lors du coiffage des cheveux secs on constate également une facilité de démêlage. Les cheveux sont nerveux et disciplinés.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour cheveux contenant au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, choisi parmi (I) les polymères réticulés obtenus par la réticulation d'un polyamino-polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés ; sur une polyamine choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou disécondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par 5 10 15 20 25 30 35 40 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

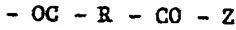
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à moins de 0,2 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est obtenu à l'aide de 0,025 à moins de 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide.

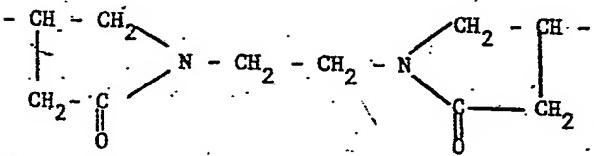
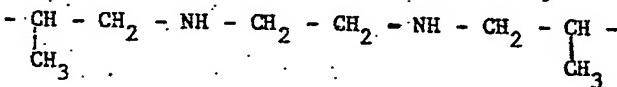
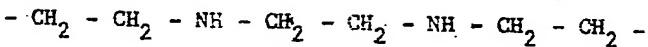
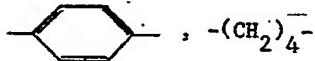
9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que 10 la solution à 10% dans l'eau et à 25°C du polymère réticulé présente une viscosité comprise entre 3 et 200 centipoises.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la solution à 10% dans l'eau et à 25°C du polymère réticulé présente une viscosité égale ou supérieure à 20 centipoises et inférieure à 50 centipoises.

15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polyamino-amide est constitué de motifs de formule



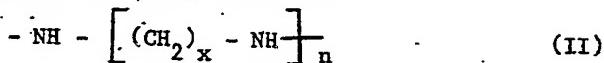
où R représente :



30

Z représente :

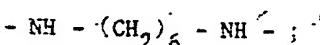
dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



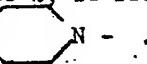
35 où $x = 2$ et $n = 2$ ou 3, ou bien

$x = 3$ et $n = 2$

dans les proportions de 0 à 20 moles %, le radical



40

dans les proportions de 0 à 40 moles %, le radical (II) ci-dessus dans lequel
 $x = 2$ et $n = 1$, ou le radical - N  N - .

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et de la diéthylène triamine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène bis acrylamide, la N,N'-bis époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et d'un mélange de diéthylène triamine et de pipérazine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène bis acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'acide adipique et de la triéthylène téramine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'itaconate de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis par réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine, et la divinylsulfone.

16. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation de l'~~acrylate~~ de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.

17. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est préparé par polycondensation du méthacrylate de méthyle avec l'éthylène diamine et la diéthylène triamine puis par réticulation à l'aide d'un réticulant choisi dans le groupe formé par l'épichlorhydrine, le méthylène-bis-acrylamide, la N,N'-bis-époxy propyl pipérazine et la divinylsulfone.

18. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé a été alcoyé par un époxyde.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que l'époxyde est choisi parmi le glycidol, l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de

propylène;

20. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère réticulé a été alcoyé par un composé éthyléniquement non saturé.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le 5 composé à double liaison éthylénique est choisi parmi l'acide acrylique et l'acrylamide.

22. Procédé d'alcoylation de polymères polyamino-amides réticulés, décrits dans la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on traite le polymère en solution aqueuse, à la température comprise entre 10 et 95°C avec un agent alcoyant choisi parmi (a) les époxydes, (b) un composé éthyléniquement non saturé, (c) l'acide chloracétique et (d) la propane sultone ou la butane sultone.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que l'époxyde utilisé est le glycidol, l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.

24. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que le 15 composé éthyléniquement non saturé est l'acrylamide.

25. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé alcoyé associé dans un shampoing avec un agent de surface non-ionique, anionique, cationique, am-

26. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle 20 contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoyé, associé à un agent restucturant.

27. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 2 et 11.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait qu'elle 25 a un pH compris entre 3 et 8.

29. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoyé en une proportion de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

30. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait 30 qu'elle renferme le polymère réticulé ou le polymère réticulé et alcoyé associé à un électrolyte soluble dans l'eau.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'électrolyte est un chlorure ou acétate de sodium, de potassium, d'ammonium ou de calcium.

35. 32. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'électrolyte est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.

33. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que 40 le polyamino-polyamide est préparé par polycondensation d'une polyalcoylène-polyamine choisie parmi la diéthylène triamine, la triéthylène téramine, la

dipropylène triamine et leurs mélanges sur un acide choisi parmi l'acide adipique, son éster diméthylique et le produit intermédiaire d'addition d'une molécule d'éthylènediamine sur deux molécules d'acrylate, méthacrylate ou itaconate de méthyle.

- 5 34. Polymère polyamino-polyamide préparé par la réticulation d'un polyamino-polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, (iv) les mélanges de ces composés : sur une polyamine choisie 10 parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires et mono- ou dissecondaires, 0 à 20 moles % de cette polyamine pouvant être remplacée par l'hexaméthylène-diamine ou 0 à 40% de cette polyamine pouvant être remplacée par une amine bis-primaire, de préférence l'éthylènediamine, ou par une amine bis-secondaire, de préférence la pipérazine ; la réticulation étant réalisée au moyen d'un 15 agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les di-anhydrides et les dérivés bis insaturés ; caractérisé par le fait qu'il est alcoyillé par un agent alcoyant choisi parmi (a) les époxydes, (b) les composés éthyléniquement non saturés, (c) l'acide chloracétique, (d) la propane sultone ou la butane sultone.
- 20 35. Polymère selon la revendication 34, caractérisé par le fait qu'il est alcoyillé par le glycidol ou l'acrylamide.
36. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que le rapport électrolyte:polymère est compris entre 0:1 et 1,5:1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.